

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA

## Compuestos Inorgánicos de Estructura Compleja

**Idioma:** ES

### **ENUNCIADO DEL EXAMEN:**

No se especifican instrucciones generales en el formulario, pero hay 5 preguntas en el examen.

Pregunta 1: Estructura y enlace de los silicatos

Pregunta 2: ¿Qué es un borano? Clasificación de los boranos

Pregunta 3: Indique con ejemplos la utilización de heterociclos inorgánicos en la síntesis de los correspondientes polímeros

Pregunta 4: Defectos cristalinos

Pregunta 5: Justifique razonadamente la polimerización de vanadatos,  $\text{VO}_4^{3-}$  en función de la concentración y el pH

## Pregunta 1

### Estructura y enlace de los silicatos

#### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los silicatos son compuestos (principalmente minerales) en los que la unidad estructural fundamental es el tetraedro  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , con Si(IV) en coordinación tetraédrica. La estructura y el enlace se entienden a partir de cómo estos tetraedros se conectan entre sí mediante oxígenos compartidos, dando lugar a aniones/polianiones de distinta dimensionalidad y a redes extendidas.

#### 1) Unidad estructural: el tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$

- Geometría: tetraédrica, con cuatro enlaces Si-O.
- Enlace Si-O: predominantemente covalente y polar, con contribución iónica apreciable por la diferencia de electronegatividad ( $\text{Si} < \text{O}$ ). Los oxígenos presentan carga parcial negativa y el Si carga parcial positiva.
- Longitudes y tipos de oxígeno:
  - Oxígeno no puente (terminal): enlazado a un solo Si; típicamente asociado a cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , etc.) para compensar carga. Enlace Si-O algo más corto y más fuerte que el de oxígenos puente.
  - Oxígeno puente ( $\text{O}^{2-}$  compartido): enlazado a dos Si ( $\text{Si-O-Si}$ ); al compartirse, reduce la carga global del anión y permite la polimerización.
- Condición de valencia (regla del "balance de valencias"):  $\text{Si}^{4+}$  repartido entre 4 enlaces Si-O implica una fuerza de enlace  $\sim 1$  por enlace; un oxígeno puente recibe  $1+1$  de dos Si (satisfecho), mientras que un oxígeno terminal requiere compensación adicional por cationes.

#### 2) Polimerización por compartición de oxígenos: conectividad y relación O/Si

La conectividad se describe por el número de oxígenos puente por tetraedro ( $n = 0-4$ ) y conduce a familias estructurales. Al aumentar el número de oxígenos puente, disminuye el cociente O/Si y se incrementa la dimensionalidad de la red.

##### a) Nesosilicatos (ortosilicatos): tetraedros aislados

- Conectividad:  $n = 0$  (ningún oxígeno puente).
- Anión:  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ;  $\text{O/Si} = 4$ .
- Ejemplos: olivino  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ; granates (p.ej.,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ).

##### b) Sorosilicatos: dímeros de tetraedros

- Conectividad:  $n = 1$  por tetraedro (un oxígeno puente compartido; dos tetraedros comparten 1 O).
- Anión:  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ ;  $\text{O/Si} = 3,5$ .
- Ejemplos: epidota; hemimorfita  $(\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .

##### c) Ciclosilicatos: anillos

- Conectividad: típicamente  $n = 2$  por tetraedro.
- Aniones:  $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2n-}$  ( $n = 3,4,6,\dots$ );  $\text{O/Si} = 3$ .
- Ejemplos: berilo  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  ( $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ ); turmalinas (anillos de 6).

##### d) Inosilicatos: cadenas

- Cadenas simples:
  - Conectividad:  $n = 2$ .
  - Anión:  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$  o  $(\text{Si}_2\text{O}_6)_n$ ;  $\text{O/Si} = 3$ .

- Ejemplos: piroxenos ( $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ).
- Cadenas dobles:
- Conectividad media: alternancia de tetraedros con 2 y 3 oxígenos puente; promedio  $n = 2,5$ .
- Anión:  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_{n6n-}$ ;  $\text{O/Si} = 2,75$ .
- Ejemplos: anfíboles (p.ej., tremolita  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ).

#### e) Filosilicatos: láminas

- Conectividad:  $n = 3$  (tres oxígenos puente por tetraedro; uno terminal).
- Anión/capa:  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_{n2n-}$ ;  $\text{O/Si} = 2,5$ .
- Estructura: redes bidimensionales de tetraedros compartiendo tres vértices; los oxígenos terminales apuntan a una capa octaédrica (M-O, M = Al, Mg, Fe...).
- Ejemplos: micas ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ), talco ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), montmorillonita.

#### f) Tectosilicatos: armazones tridimensionales

- Conectividad:  $n = 4$  (todos los oxígenos son puente).
- Composición ideal:  $\text{SiO}_2$  ( $\text{O/Si} = 2$ ); red 3D de tetraedros.
- Sustitución isomórfica frecuente:  $\text{Si}^{4+}$  puede ser sustituido por  $\text{Al}^{3+}$  (y a veces por  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), generando carga negativa en el armazón que se compensa con cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ...), a menudo intercambiables.
- Ejemplos: cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), feldespatos ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), zeolitas (aluminosilicatos porosos).

### 3) Enlace y consecuencias estructurales

- Puentes Si-O-Si: el ángulo Si-O-Si es variable ( $\approx 120-180^\circ$ ) y condiciona la flexibilidad de cadenas, láminas y armazones; el enlace es direccional, favoreciendo estructuras abiertas (especialmente en tectosilicatos y zeolitas).
- Papel de los cationes:
  - En silicatos con oxígenos terminales, los cationes se coordinan a oxígenos no puente y/o a oxígenos de varias unidades, estabilizando la estructura y determinando empaquetamiento, dureza, punto de fusión y propiedades mecánicas.
  - En aluminosilicatos (tectosilicatos con Al), la necesidad de cationes compensadores gobierna la química de intercambio iónico (zeolitas, algunas arcillas).
- Sustituciones y coordinación:
  - Si permanece mayoritariamente en coordinación tetraédrica; Al puede ocupar posiciones tetraédricas (en armazón) u octaédricas (en capas T-O-T de filosilicatos), afectando la carga de la red/capa y el tipo de cationes interlaminares.
- Relación estructura-propiedades:
  - A mayor polimerización (más oxígenos puente), mayor insolubilidad y mayor tendencia a estructuras rígidas (p.ej., cuarzo, feldespatos).
  - Estructuras laminares (filosilicatos) presentan exfoliación y clivaje basal; estructuras porosas (zeolitas) presentan canales/cavidades y propiedades de adsorción e intercambio.

## Pregunta 2

¿Qué es un borano? Clasificación de los boranos

### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Un borano es un hidruro de boro, es decir, un compuesto binario B-H de carácter covalente y generalmente electrónico-deficiente, que forma estructuras moleculares polinucleares estabilizadas por enlaces multicentro (típicamente enlaces de tres centros-dos electrones, B-H-B), dando lugar a "clusters" de boro e hidrógeno. Los boranos neutros se expresan de forma general como  $B_nH_m$ , y sus aniones relacionados como  $[B_nH_m]q^-$ .

Clasificación de los boranos:

#### 1) Según carga

- Boranos neutros:  $B_nH_m$  (p. ej.,  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_{10}H_{14}$ ).
- Boranos aniónicos (boranatos):  $[B_nH_m]q^-$  (p. ej.,  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ).
- Boranos catiónicos (menos frecuentes): especies protonadas o con carga positiva en condiciones superácidas.

#### 2) Según el tipo de cluster (clasificación estructural de Wade)

- Closo-boranos: clusters cerrados tipo poliedro deltaédrico completo; fórmula típica  $[B_nH_n]^{2-}$  (y derivados neutros en menor medida). Ejemplos:  $[B_6H_6]^{2-}$ ,  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ .
- Nido-boranos: derivados de closo a los que "falta" un vértice (estructura abierta tipo nido); fórmula típica  $B_nH_{n+4}$  o  $[B_nH_{n+4}]^-$ . Ejemplos:  $B_5H_9$ ,  $B_{10}H_{14}$ ,  $[B_9H_{14}]^-$ .
- Arachno-boranos: derivados a los que "faltan" dos vértices (más abiertos); fórmula típica  $B_nH_{n+6}$  o  $[B_nH_{n+6}]^-$ . Ejemplos:  $B_4H_{10}$ ,  $B_6H_{12}$ .
- Hypho-boranos: aún más abiertos (faltan tres vértices respecto al closo); fórmula típica  $B_nH_{n+8}$  (menos comunes).

#### 3) Según el número de átomos de boro (tamaño del cluster)

- Diborano:  $B_2H_6$ .
- Tetraboranos:  $B_4H_{10}$ .
- Pentaboranos:  $B_5H_9$ ,  $B_5H_{11}$ .
- Decaborano:  $B_{10}H_{14}$ .
- Dodecaboranatos:  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , etc.

### Pregunta 3

Indique con ejemplos la utilización de heterociclos inorgánicos en la síntesis de los correspondientes polímeros

#### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los heterociclos inorgánicos se emplean como monómeros “preorganizados” o como precursores que, por apertura de anillo o polimerización por etapas, conducen directamente a polímeros inorgánicos con un esqueleto repetitivo definido (P-N, S-N, Si-O, etc.). Ejemplos representativos:

- Ciclofosfacenos (anillos P-N) como precursores de polifosfacenos:
  - Hexaclorociclotrifosfaceno,  $(\text{NPCl}_2)_3$ , se somete a polimerización por apertura de anillo (térmica o catalizada) para dar polidiclorofosfaceno,  $[-\text{NPCl}_2-]_n$ .
  - Posteriormente, sustitución nucleófila de Cl por OR, NR<sub>2</sub>, etc., para obtener polifosfacenos funcionalizados:  $[-\text{NP}(\text{OR})_2-]_n$ ,  $[-\text{NP}(\text{NR}_2)_2-]_n$ , con variación de propiedades (elastómeros, materiales ignífugos, membranas).
- Heterociclos azufre-nitrógeno como precursores de politiazilo:
  - Tetrámero cíclico  $(\text{SN})_4$  (heterociclo S-N) polimeriza (apertura/transformación del ciclo) para formar politiazilo,  $[-\text{SN}-]_n$ , polímero inorgánico conductor.
- Ciclos siloxánicos (heterociclos Si-O) como monómeros para polisiloxanos:
  - Octametilciclotetrasiloxano (D4),  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ , polimeriza por apertura de anillo (catálisis ácida o básica) para dar polidimetilsiloxano (PDMS):  $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$ .
  - Análogamente, otros ciclos (D3, D5) permiten ajustar masa molar y arquitectura (lineales, redes mediante reticulación).
- Borazina ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ), heterociclo B-N, como precursor de polímeros tipo BN:
  - Borazina y derivados sustituidos pueden polimerizar por rutas de condensación/deshidrogenación para dar polímeros poliboroazénicos (poliborazilenos) con unidades repetitivas B-N; por pirólisis controlada pueden servir como precursores de materiales tipo nitruro de boro (BN) (cerámicas precursoras).

Estos ejemplos muestran el uso de heterociclos inorgánicos como monómeros o precursores clave para acceder a polímeros inorgánicos bien definidos mediante apertura de anillo, sustitución post-polimerización o procesos de condensación.

## Pregunta 4

### Defectos cristalinos

#### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Un cristal ideal presenta periodicidad perfecta y ocupación completa de las posiciones reticulares; en los cristales reales existen defectos cristalinos (imperfecciones) que rompen esa periodicidad a escala local o extendida. Se clasifican, según su dimensionalidad, en:

#### 1) Defectos puntuales (0D)

Afectan a uno o pocos nodos de la red, siendo los más importantes:

- Vacancias: ausencia de un átomo/ión en su posición reticular. En sólidos iónicos pueden originar defectos de tipo Schottky (par de vacancias catiónica y aniónica para mantener electroneutralidad), típicos en sales con iones de tamaño comparable (p.ej., NaCl).
- Intersticiales: ocupación de huecos intersticiales por átomos/iones. Si un ion abandona su sitio y pasa a un intersticio dejando una vacancia asociada, se obtiene un defecto Frenkel (par vacancia-intersticial), frecuente en sólidos con gran diferencia de tamaños iónicos (p.ej., AgCl, ZnS).
- Sustitucionales (impurezas): un átomo/ión sustituye a otro en la red (dopaje). En sólidos iónicos puede requerir compensación de carga mediante vacancias o intersticiales (p.ej., NaCl dopado con  $\text{Ca}^{2+}$  genera vacancias catiónicas).
- Antisitio (en redes con más de un tipo de subred): un átomo ocupa un sitio propio de otra especie (común en intermetálicos y óxidos complejos).
- Centros electrónicos o de color: electrones o huecos atrapados en defectos; ejemplo clásico: centro F (electrón atrapado en una vacancia aniónica) responsable de coloraciones en haluros alcalinos.
- Defectos asociados: agregados de defectos puntuales (pares, tríos) por interacción electrostática o elástica.

#### 2) Defectos lineales (1D): dislocaciones

Son irregularidades a lo largo de una línea del cristal y gobiernan la deformación plástica:

- Dislocación de borde: inserción de un semiplano extra; se caracteriza por el vector de Burgers perpendicular a la línea de dislocación.
- Dislocación de tornillo: el retículo adopta una configuración helicoidal; el vector de Burgers es paralelo a la línea.
- Dislocación mixta: combinación de las anteriores.

#### 3) Defectos planos (2D)

Afectan a regiones bidimensionales:

- Fallos de apilamiento (stacking faults): alteración de la secuencia de apilamiento en estructuras compactas (p.ej., ABCABC...).
- Límites de grano: fronteras entre dominios cristalinos con distinta orientación (policristales).
- Maclas (twins): relación de simetría definida entre dos dominios; pueden originarse por crecimiento o deformación.
- Superficies e interfaces: terminación del cristal y fronteras entre fases.

#### 4) Defectos volumétricos (3D)

Inhomogeneidades tridimensionales:

- Poros, vacíos y cavidades.
- Precipitaciones e inclusiones de segunda fase.
- Microgrietas y zonas amorfas.

Consecuencias generales de los defectos cristalinos:

- Termodinámica: a  $T > 0$  la concentración de defectos puntuales aumenta (entropía configuracional).
- Propiedades de transporte: facilitan difusión iónica/atómica (mecanismos por vacancias e intersticiales) y modifican la conductividad iónica y electrónica.
- Propiedades ópticas y magnéticas: aparición de centros de color, cambios en absorción/emisión.
- Propiedades mecánicas: las dislocaciones controlan la plasticidad; límites de grano y defectos planos influyen en dureza y fragilidad.
- Estequiometría: en muchos sólidos iónicos y óxidos, los defectos permiten desviaciones de la composición ideal (no estequiometría) manteniendo la electroneutralidad mediante cambios en valencia y/o defectos de carga compensada.

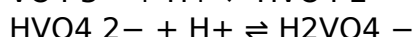
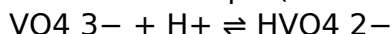
## Pregunta 5

Justifique razonadamente la polimerización de vanadatos,  $\text{VO}_4^{3-}$  en función de la concentración y el pH

### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

La especie ortovanadato,  $\text{VO}_4^{3-}$ , es la forma monomérica predominante en disolución acuosa a pH fuertemente básico y/o a baja concentración total de vanadio. En estas condiciones el anión está poco protonado, mantiene alta carga negativa y la repulsión electrostática entre tetraedros  $\text{VO}_4$  dificulta la condensación.

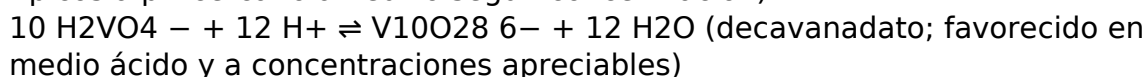
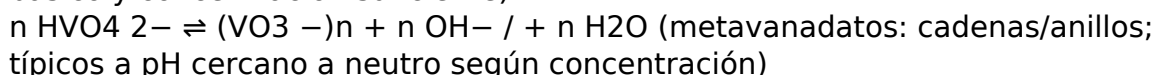
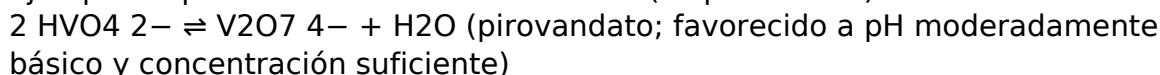
Al disminuir el pH (aumentar  $[\text{H}^+]$ ) se producen equilibria de protonación:



La protonación reduce la carga efectiva y convierte oxígenos terminales en grupos  $-\text{OH}$ , lo que favorece reacciones de olación/oxolación (condensación) entre unidades  $\text{VO}_x$  mediante eliminación de agua y formación de puentes  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ . Por ello, a pH intermedio y ácido aparecen polianiones (isopolivanadatos) cuya distribución depende simultáneamente del pH y de la concentración total de vanadio.

Además, el aumento de la concentración desplaza los equilibrios de asociación hacia especies poliméricas (ley de acción de masas): a mayor  $[\text{V}]_{\text{total}}$ , mayor fracción de dímeros, oligómeros y polianiones, incluso a pH donde a dilución predominaría el monómero.

Ejemplos representativos de condensación (esquemáticos) son:



En conjunto: a pH alto y baja concentración predomina  $\text{VO}_4^{3-}$  (monómero); al bajar el pH, la protonación reduce la repulsión y habilita la condensación  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ ; y al aumentar la concentración se favorece la polimerización, desplazando el equilibrio hacia piro-, meta- y, en medio ácido, decavanadatos y otros polivanadatos.